

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/17483 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 6/10,
C08G 73/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08568

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. September 2000 (01.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 42 459.4 6. September 1999 (06.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; Espe Platz, 82229
Seefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZECH, Joachim
[DE/DE]; Hauptstrasse 36 a, 82229 Seefeld (DE). ECK-
HARDT, Gunther [DE/DE]; Hurtenstrasse 8, 82346
Frieding (DE). FÜHRER, Cornelia [DE/DE]; Schim-
melreiterweg 4, 87497 Wertach (DE). GANGNUS,
Bernd [DE/DE]; Moosweg 2b, 82346 Andechs (DE).
ROMBACH, Andreas [DE/DE]; Weinhardtstrasse 3,

82211 Herrsching (DE). GASSER, Oswald [DE/DE];
Höhenstrasse 10, 82229 Seefeld (DE). KLETTKE,
Thomas [DE/DE]; Hauptstrasse 14, 82229 Hechendorf
(DE). WANEK, Erich [DE/DE]; Eschenstrasse 15, 86916
Kaufering (DE).

(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Abitz & Partner,
Poschingerstrasse 6, 81628 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TWO-CONSTITUENT ELASTOMER MATERIALS BASED ON ALKYL AZIRIDINE COMPRISING A CATALYST
CONSTITUENT THAT CONTAINS A BORIC ACID COMPLEX

(54) Bezeichnung: ZWEIKOMPONENTIGE ELASTOMERMASSEN AUF ALKYL AZIRIDINBASIS MIT BORSÄUREKOM-
PLEX ENTHALTENDER KATALYSATORKOMPONENTE

(57) Abstract: The invention relates to elastomer materials based on N-alkyl aziridino compounds comprising a base constituent, which contains the aziridino compounds, and comprising a catalyst constituent, which contains at least one acidically active compound, whereby both constituents are mixed before use. The inventive elastomer materials are characterized in that one or more boric acid complexes are used as an acidically active compound of the catalyst constituent. Said boric acid complex can be obtained by reacting boric acid and/or a boric acid derivative with at least one OH-functional compound. The OH functions can exist in a completely or partially protected manner, and the reaction ensues either as a pre-arranged reaction between boric acid and/or a boric acid derivative and at least one such OH-functional compound or during or after the production of the catalyst constituent or by mixing the catalyst constituent with the base constituent, which then contains at least one OH-functional compound. The elastomer materials are preferably used as dental impression materials, bite recording materials, and doubling materials.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Elastomermassen auf der Grundlage von N-Alkylaziridinverbindungen mit einer Basiskomponente, welche die Aziridinverbindungen enthält, und mit einer Katalysatorkomponente, welche mindestens eine sauer wirkende Verbindung enthält, wobei beide Komponenten vor der Verwendung gemischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß als eine sauer wirkende Verbindung der Katalysatorkomponente eine oder mehrere Borsäurekomplexe eingesetzt werden, die durch Umsetzung von Borsäure und/oder einem Borsäurederivat mit mindestens einer OH-funktionellen Verbindung erhältlich sind, wobei die OH-Funktionen vollständig oder teilweise geschützt vorliegen können, und wobei diese Umsetzung entweder als vorgelagerte Reaktion zwischen Borsäure und/oder einem Borsäurederivat und mindestens einer solchen OH-funktionellen Verbindung oder während oder nach der Herstellung der Katalysatorkomponente oder durch Mischung der Katalysatorkomponente mit der Basiskomponente, die dann mindestens eine OH-funktionelle Verbindung enthält, erfolgt. Die Elastomermassen finden vorzugsweise als dentale Abformmassen, Bißregistriermassen und Dubliermassen Anwendung.

WO 01/17483 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- 1 -

ZWEIKOMPONENTIGE ELASTOMERMASSEN AUF ALKYLAZIRIDINBASIS MIT BORSÄUREKOMPLEX
ENTHALTENDER KATALYSATORKOMPONENTE

Die Erfindung betrifft verbesserte Elastomermassen auf der Grundlage von N-Alkylaziridinverbindungen.

Insbesondere betrifft die Erfindung solche Elastomermassen, die sich durch eine
5 erhöhte Dehnbarkeit auszeichnen und vorzugsweise als dentale Abformmassen, Bißregistriermassen und Dubliermassen Anwendung finden.

- 1 -

- 2 -

Die Herstellung von Elastomermassen auf der Grundlage von N-Alkylaziridinopolyethern und ihre Verwendung in Dentalmaterialien ist seit langem bekannt. So beschreibt beispielsweise die DE-C-1 745 810 die Herstellung von Formkörpern auf der Basis von Aziridino-Polyethern.

5

In den Schriften DE-C-3 246 654, EP-A-0 421 371 und EP-A-0 110 429 ist die Verwendung von Aziridino-Polyethern in Polyetherabformmassen beschrieben.

10

Es ist weiterhin bekannt, daß N-Alkylaziridinoverbindungen unter Einwirkung von sauer wirkenden Verbindungen aushärten können (H. Bestian, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), XII/1 (1958)). Die Verwendung von neutralen Schwefelsäure- oder Sulfonsäureestern als Startersubstanzen für die Aushärtung von N-Alkylaziridinoverbindungen ist in der DE-C-888 170 beschrieben.

15

In der DE-C-914 325 wird die Verwendung von Oxonium-, Ammonium- und Sulfoniumsalzen als Startersubstanzen vorgeschlagen.

20

Eine zusammenfassende Darstellung der für die Aushärtung von Aziridinoverbindungen verwendeten Startersubstanzen ist in O. C. DERMER, G. E. HAM, „Ethylenimine and other Aziridines“ Academic Press (1969) enthalten.

25

Als prinzipiell geeignete Polymerisationsauslöser haben sich demnach eine große Anzahl von Verbindungsklassen und Verbindungen erwiesen. In der praktischen Anwendung der Aushärtung von Aziridinopolyethern ist es aber sehr schwierig, den gewünschten Abbindeverlauf mit ausreichend langer Verarbeitungszeit und schneller Endaushärtung einzustellen. Dieses Ziel kann durch die Verwendung von speziellen Trisalkylsulfoniumsalze gemäß EP-A-0 279 238 erreicht werden.

30

Nachteilig bei der Verwendung von Sulfoniumsalzen als Startersubstanzen sind die bei der Aushärtung entstehenden Verbindungen, die einen unangenehmen Geruch besitzen.

- 3 -

Bei der Verwendung von starken Säuren als Startersubstanzen kann bei unsachgemäßer Anwendung eine Reizwirkung auf der Haut entstehen oder es können Korrosionserscheinungen an Metallen auftreten.

5

Für die Anwendung sind die mechanischen Eigenschaften, wie Reißfestigkeit und Reißdehnung der ausgehärteten Dentalmassen von großer Bedeutung. Diese Eigenschaften liegen unter Verwendung der bekannten Startersubstanzen im allgemeinen auf einem niedrigen Niveau.

10

Aufgabe der Erfindung ist es, aushärtbare N-Alkylaziridinverbindungen enthaltende Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, bei deren Einsatz keine unangenehm riechenden Verbindungen entstehen, wobei die Anwendung starker, korrosiv wirkender Säuren vermieden wird und die ausgehärteten Dentalmassen verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen.

15

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine verbesserte Elastomermasse auf der Grundlage von N-Alkylaziridinverbindungen mit einer Basiskomponente, welche die Aziridinverbindungen enthält, und mit einer Katalysatorkomponente, welche mindestens eine sauer wirkende Verbindung enthält, wobei beide Komponenten vor der Verwendung gemischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß als eine sauer wirkende Verbindung der Katalysatorkomponente ein oder mehrere Borsäurekomplexe eingesetzt werden, die durch Umsetzung von Borsäure und/oder einem Borsäurederivat mit mindestens einer OH-funktionellen Verbindung erhältlich sind, wobei die OH-Funktionen vollständig oder teilweise geschützt vorliegen können, und wobei diese Umsetzung entweder als vorgelagerte Reaktion zwischen Borsäure und/oder einem Borsäurederivat und mindestens einer solchen OH-funktionellen Verbindung oder während oder nach der Herstellung der Katalysatorkomponente oder durch Mischung der Katalysatorkomponente mit der Basiskomponente, die dann mindestens eine solche OH-funktionelle Verbindung enthält, erfolgt.

20

25

30

- 4 -

Vorzugsweise besteht die Elastomermasse nur aus der Basiskomponente und der Katalysatorkomponente.

Die erfindungsgemäßen verbesserten Elastomermassen werden beispielsweise
5 als dentale Abformmassen, als Bißregistriermassen und als Dubliermassen eingesetzt.

Die ausgehärteten Massen weisen überraschenderweise auch stark verbesserte mechanische Eigenschaften auf. Offensichtlich können durch die Wahl der
10 Startersubstanzen die mechanischen Eigenschaften, wie Reißfestigkeit und Reißdehnung der ausgehärteten Massen, beeinflußt werden.

Die als Bestandteil der Katalysatorkomponente verwendete Borsäure bzw. die verwendeten Borsäurederivate werden zu einem Massenanteil von 0,1 bis 100 %
15 der Katalysatorkomponente eingesetzt.

Günstige Ergebnisse hinsichtlich der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sind erreichbar, wenn das Verhältnis von Molanzahl Borsäure zur Zahl der Aziridinoäquivalente in der aushärtenden Masse 1 : 1 bis 1 : 20,
20 bevorzugt 1 : 1,2 bis 1 : 10 und besonders bevorzugt 1 : 1,5 bis 1 : 6 beträgt, wobei die Aziridinoäquivalentmasse der verwendeten N-Alkylaziridinoverbindungen im Bereich von 500 bis 25000 g / Äquivalent, bevorzugt im Bereich von 1000 bis 8000 g / Äquivalent und besonders bevorzugt im Bereich von 2000 bis 6000 g / Äquivalent liegt.

Es ist seit langem bekannt, daß Polyol-Verbindungen, wie Zucker, Zuckeralkohole, Zuckersäuren und Uronsäuren esterartige Komplexe mit Borsäure bilden. Eine Zusammenfassung der analytisch relevanten Ergebnisse ist in „Treatise on Analytical Chemistry“, Part II, Vol. 10, Wiley, New York enthalten.
25

Diese Komplexbildung ist mit einer Aciditätserhöhung verbunden und gestattet die einfach zu realisierende alkalimetrische Titration von Borsäure.
30

- 5 -

Die Komplexbildung wird aber auch in chromatographischen und conductimetrischen Analysenverfahren und in Prozessen der technischen Extraktion von Borsäure aus diese enthaltenden wäßrigen Gemischen genutzt.

5 Gut untersuchte Komplexbildner für Borsäure im Hinblick auf die alkalimetrische Titration sind Fructose, Glycose, Mannit, Sorbit und Glycerin; die Ionisationskonstanten und die Beständigkeitskonstanten der jeweiligen Komplexe sind angegeben (W. A. Nasarenko et al., Zaw. Lab. 34 (1968), 257).

10 Überraschenderweise wurde gefunden, daß Borsäurekomplexe mit OH-funktionalisierten Verbindungen in der Lage sind, die Aushärtung von N-Alkylaziridinoverbindungen bei Raumtemperatur und in nutzbarer Geschwindigkeit zu bewirken, was mit Brönsted-Säuren, die den etwa gleichen pK_s -Wert wie diese Komplexe besitzen, meist nicht der Fall ist.

15

Völlig überraschend war auch der Befund, daß durch den Einsatz von ausgewählten Polyol-Borsäure-Komplexen das Niveau der mechanischen Eigenschaften deutlich verbessert werden kann.

20 Weiterhin wurde gefunden, daß sowohl bei der Bildung der Komplexe als auch während der Aushärtung der N-Alkylaziridinopolyether keine unangenehm riechenden Verbindungen entstehen.

Durch die Wahl der Komplexbildner kann ferner die Reizwirkung der
25 Katalysatorkomponente auf der Haut, beispielsweise bei nicht sachgerechtem Umgang, als auch die korrosive Wirkung auf unedle Metalle stark verringert bzw. vermieden werden.

Die im Zuge der Erfindung einzusetzenden Umsetzungsprodukte von Borsäure mit
30 OH-haltigen Verbindungen, vereinfacht „Polyol-Borsäure-Komplexe“ genannt, werden durch Umsetzung von Borsäure oder Borsäurederivaten mit Verbindungen hergestellt, die bevorzugt mindestens zwei OH-Gruppen enthalten, wobei bei der

- 6 -

Komplexierung auch Verbindungen mit nur einer OH-Gruppe verwendet werden können.

Erfindungsgemäß werden dabei OH-funktionelle Verbindungen eingesetzt, die
5 mindestens eine und bis zu 10 OH-Gruppen der allgemeinen Strukturformel

$$R1-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$$
 und bzw. oder

$$\begin{array}{c} R1 \\ | \\ R3-C-OH \\ | \\ R2 \end{array}$$
 enthalten, wobei R1, R2 und R3 die gleichen oder verschiedene Reste repräsentieren, die Wasserstoff, aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Substituenten mit 1 bis 30 C-Atomen darstellen, in denen jeweils ein oder mehrere C-Atome durch $-O-$;

10 $-S-$; $\diagup C=O \diagdown$; $-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$; $-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-$; $-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NR^{1'}$;
 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NR^{1'}$; $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-$ ersetzt sein können, wobei R^{1'} und R^{2'} gleich oder verschieden und aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische zweiwertige Reste mit 1 bis 30 C-Atomen sind.

15 In den nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verwendeten Komplexbildnern mit zwei OH-Gruppen können diese in 1,2-Stellung, in 1,3-Stellung oder in einer anderen Stellung vorliegen, wenn die Konformation dieser Verbindungen die Bildung relativ stabiler Komplexe zuläßt. Die 1,2-Stellung und die 1,3-Stellung sind bevorzugt.

20

Bei Verwendung von Alkoholen mit mehr als zwei OH-Gruppen sind unterschiedliche Stellungen dieser OH-Gruppen möglich. Günstig ist die 1, 2, 3-Stellung, wie sie in einigen Zuckern vorliegt.

25 Mit Vorteil werden Komplexbildner eingesetzt, die mindestens eine phenolische OH-Gruppe besitzen. Hierbei sind solche Verbindungen besonders bevorzugt, die zusätzlich mindestens noch eine weitere phenolische OH-Gruppe oder eine

- 7 -

aliphatische OH-Gruppe und ggf. weitere Substituenten am aromatischen Kern tragen.

5 Eine weitere bevorzugte Gruppe der Komplexbildner enthält zusätzlich oder ausschließlich carboxylische OH-Gruppen. Besonders bevorzugt sind hierbei solche Verbindungen, die eine aliphatische OH-Gruppe in alpha-Stellung zur Carboxylgruppe tragen.

Typische Vertreter der Komplexbildner für den erfindungsgemäßen Einsatz sind:

- 10 1. Glycerin und seine Ether- oder Ester-Derivate, sowie alkoxy-verlängerte Glycerine und Polyglycerine, wie beispielsweise Diglycerin, Tetraglycerin, Glycerinpropoxylat,
2. Alkylenglykole, wie Ethylenglykol und Propylenglykol, und Polyalkylenglykole, wie beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol,
- 15 Polyethylenglykolmonomethylether,
3. Mono- und Multi-1,2-diole mit Alkylresten oder Alkylenbrücken, wie beispielsweise 1,2-Hexandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 3-Chlorpropan-1,2-diol, 1,2-Propandiol, 3-Mercapto-1,2-Propandiol, Pinakol, 3-Brompropan-1,2-diol, 1,2-Butandiol und 1,2,9,10-Tetrahydroxydecan,
- 20 4. Mono- und Multi-1,3-diole mit Alkylresten oder Alkylenbrücken, wie 1,3-Butandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2-Ethyl-2-butylpropan-1,3-diol, 1,3-Butandiol, 1,3-Cyclohexandiol, 1,3-Hexandiol, 2,2-Diethylpropan-1,3-diol, 2,4-Pentandiol, 2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, sowie Diole, wie 1,5-Butandiol, 1,6-Hexandiol, cis-2-Buten-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diol, und
- 25 alpha,omega-OH-funktionalisierte Polymere, wie Poly-THF,
5. Polyalkohole, wie Glucose, Fructose, Lactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Mannose, Galactose, Sorbose, Xylulose, Ribulose, Mannit, Sorbit, Maltitol, Lactitol, Gluconitril, Pentaerythrit, Threit, Erythrit, Arabit,
6. Hydroxycarbonsäuren, wie Gluconsäure, 2-Ketogluconsäure,
- 30 Mannozyckersäure, Schleimsäure, Glucuronsäure, Chinasäure, Weinsäure, Ascorbinsäure, Mandelsäure, 4-Chlormandelsäure, Milchsäure, Glycolsäure,

- 8 -

Benzilsäure, Vinylglycolsäure, Zitronensäure, Phenylmilchsäure, Tropasäure, Atrolactinsäure, Dihydroxyfumarsäure, Glycolsäure, Chinasäure, Hydroxymalonsäure, 2-Hydroxybernsteinsäure, Tartronsäure, Salicylsäure,

7. Ester von Hydroxycarbonsäuren, wie Gluconsäureethylester, 5 Weinsäurediethylester, Weinsäuredimethylester, Weinsäuredibutylester, Glycolsäureethylester, Xylitdimethacrylat,
8. Dicarbonsäuren, wie Malonsäure, Oxalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, 2,3-Dibrombernsteinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure,
9. Phenolische Verbindungen, wie Brenzcatechin, 4-tert.-Butylbrenzcatechin, 3,5- 10 Di-tert.-butylbrenzcatechin, Pyrogallol, Salicylalkohol, 3-Methoxybrenzcatechin, 2,3-Dihydroxynaphthalin, 5-Bromsalicylalkohol, 5-Chlorsalicylalkohol, 4-Chlorsalicylalkohol, 3-Chlorsalicylalkohol, 3,5-Dichlorsalicylalkohol.

Die Verwendung von mehreren solchen OH-funktionellen Verbindungen ist 15 möglich und kann zweckmäßig sein, um spezielle Eigenschaften, wie beispielsweise einen gewünschten zeitlichen Aushärtungsverlauf einzustellen.

Das molare Verhältnis zwischen Borsäure und den OH-funktionellen Verbindungen kann in einem weiten Bereich von 1 : 0,1 bis 1 : 10 variiert werden, 20 wobei der Bereich von 1 : 1 bis 1 : 4 bevorzugt ist.

Das für den jeweiligen Anwendungsfall optimale Verhältnis ist abhängig von der jeweilig notwendigen Konzentration und der Löslichkeit des Komplexes, der Gleichgewichtslage und der Auswirkung eines Überschusses an 25 Komplexierungsmittel auf die Eigenschaften der Dentalmassen.

Anstelle von Borsäure können auch ganz oder teilweise Borsäurederivate, wie beispielsweise Borsäureanhydrid, Borate und Borsäure-C₁₋₁₈-, vorzugsweise -C₂₋₄-ester, eingesetzt werden.

30

Weiterhin ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Starter für die Aushärtung der N-Alkylaziridinverbindungen auch in Kombination mit bekannten anderen

Startersubstanzen, wie Brönstedsäuren oder Sulfoniumsalzen möglich, wobei die beschriebenen negativen Wirkungen der letztgenannten Starter verringert und ihre positiven Wirkungen, wie beispielsweise gute Einstellbarkeit des Aushärtungsverlaufs genutzt werden.

5

Für die Realisierung der erfindungsgemäßen Verwendung der Borsäurekomplexe als Startersubstanzen der Polyether-Aushärtung gibt es verschiedene Varianten.

10 Nach der ersten Variante wird die Umsetzung vor der Formulierung der Katalysatorkomponente durchgeführt und der esterartige Borsäurekomplex als Bestandteil der Katalysatorkomponente eingesetzt.

15 Die Herstellung des Komplexes erfolgt in an sich bekannter Weise, beispielsweise unter Zusatz von Toluol als Schleppmittel für das durch Veresterung entstehende Wasser.

20 Nach einer zweiten Variante wird die Komplexierung der Borsäure durch Mischung von Borsäure oder eines Borsäurederivats mit der oder den OH-funktionalisierten Verbindungen während der Formulierung der Katalysatorkomponente bewirkt, wobei das durch Veresterung entstehende Wasser entweder in der Katalysatorkomponente verbleibt oder durch geeignete Maßnahmen, wie beispielsweise eine Vakuumbehandlung der Katalysatorkomponente, ganz oder teilweise entfernt wird.

25 Üblicherweise findet die Formulierung der Katalysatorkomponente bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 50°C statt, die Anwendung höherer Temperaturen kann zur Beschleunigung der Komplexierung bzw. zur Einstellung des gewünschten Wassergehaltes zweckmäßig sein.

30 Bei Anwendung der ersten und zweiten Varianten kann die Basiskomponente ggf. zusätzlich ein neutrales oder basisch wirkendes Borsäurederivat, wie beispielsweise Alkalisalze der Borsäure oder Trialkylester der Borsäure enthalten.

- 10 -

Nach einer dritten Variante wird der die Aushärtung startende Komplex erst nach Mischung der Katalysatorkomponente mit der Basiskomponente gebildet, wobei bevorzugt die Katalysatorkomponente die Borsäure oder ein Borsäurederivat und die Basiskomponente den Komplexbildner enthält.

5

Nach einer besonderen Ausführungsform der dritten Variante liegt die Borsäure im Katalysator in einer komplexierten oder veresterten Form vor; nach der Mischung mit der Basiskomponente erfolgt eine Umkomplexierung.

10 Nach einer weiteren Ausführungsform der dritten Variante wird die Komplexierung der Borsäure durch eine oder mehrere Verbindungen bewirkt, bei der die OH-Gruppen dieser Verbindungen derivatisiert sind. Beim Vermischen der beiden Komponenten werden die reaktiven Borsäurekomplexe gebildet.

15 Eine Derivatisierung der OH-Gruppen kann beispielsweise durch Veresterung, Veretherung oder Silylierung erreicht werden, wobei die Silylierung bevorzugt ist.

Die silylierten Komplexbildner können sowohl in der Basiskomponente als auch in der Katalysatorkomponente eingesetzt werden.

20

Die aufgeführten Varianten und deren Ausführungsformen können auch in Kombination untereinander angewendet werden. Solche Kombinationen können sich als günstig erweisen, um die Lagerstabilität der Katalysator- und Basiskomponenten zu erhöhen.

25

Zur Erreichung von bestimmten mechanischen Eigenschaften oder zur Erzielung eines gewünschten Abbindeverlaufes kann es zweckmäßig sein, Kombinationen von Borsäurekomplexen mit unterschiedlicher Struktur und Zusammensetzung einzusetzen.

30

Üblicherweise enthalten die Katalysatorkomponenten nach der bevorzugten ersten und zweiten Variante:

- 11 -

(A) 0,1 bis 100 Gew.-% mindestens eines Borsäurekomplexes, ggf. in einem Überschuß an Komplexmierungsmittel,

(B) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines inerten Verdünnungsmittels,

5 (C) 0 bis 80 Gew.-% von Modifikatoren, einschließlich Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Thixotropiemitteln, Fließverbesserern, polymeren Eindickern, oberflächenaktiven Substanzen, Stabilisatoren, polymerisationsverzögernden Verbindungen, Geruchsstoffen und Geschmacksstoffen,

wobei die Gew.-%-Angaben jeweils auf die Gesamtmasse der Katalysatorkomponente bezogen sind;

10

und die Basiskomponenten:

(D) 5 bis 100 Gew.-% eines Gemisches von N-Alkylaziridinverbindungen mit Aziridinoäquivalentmassen von 500 bis 25000 g / Äquivalent, bevorzugt im Bereich von 1000 bis 8000 g / Äquivalent und besonders bevorzugt im Bereich
15 von 2000 bis 6000 g / Äquivalent ,

(E) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines inerten Verdünnungsmittels,

(F) 0 bis 80 Gew.-% von Modifikatoren, einschließlich Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Thixotropiemitteln, Fließverbesserern, polymeren Eindickern, oberflächenaktiven Substanzen, Stabilisatoren, polymerisationsverzögernden
20 Verbindungen, Geruchsstoffen und Geschmacksstoffen,

wobei die Gew.-%-Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Basiskomponente bezogen sind;

und wobei die Komponenten getrennt gelagert und zur Verarbeitung in einem
25 Verhältnis von Katalysatorkomponente zu Basiskomponente von 5 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise von 1 : 1 bis 1 : 10, miteinander gemischt werden.

Als inerte Verdünnungsmittel entsprechend den Bestandteilen (B) und (E) können
30 Polyetherpolyole, wie beispielsweise Polypropylenglykole oder Mischpolyetherole mit Tetrahydrofuran- und bzw. oder Ethylenoxid- und bzw. oder Propylenoxid-Einheiten, Polyesterpolyole, wie beispielsweise Polycaprolactondiole und

Polycaprolactontriole, Polycarbonatdiole, aliphatische Ester, Öle, Fette, Wachse, aliphatische Kohlenwasserstoffe, araliphatische Kohlenwasserstoffe sowie ein- oder multifunktionelle Ester von mehrwertigen Säuren wie beispielsweise Phthalsäure, Adipinsäure oder Zitronensäure oder Ester oder Amide von Alkylsulfonsäuren und Arylsulfonsäuren verwendet werden.

Der Bestandteil (B) bzw. (E) wird in Mengen von 0 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkomponente bzw. der Basiskomponente eingesetzt.

Als Verbindungen entsprechend den Bestandteilen (B) bzw. (E), können organische Verbindungen eingesetzt werden, die die Gesamtmischung hydrophobieren und völlig unterschiedlichen Verbindungsklassen angehören.

Gute Ergebnisse werden mit Kohlenwasserstoffen mit 6 bis 30 C-Atomen erzielt, die in der Basiskomponente gelöst werden oder in stabiler feinteiliger Form einarbeitbar sind. Die Kohlenwasserstoffe können aliphatisch und bzw. oder aromatisch sowie olefinisch sein und in verzweigter und bzw. oder linearer Form vorliegen.

Typische Beispiele sind Polypropylenöle oder Polyisobutylenöle. Mit Vorteil werden aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Polyphenylenverbindungen, Dibenzyltoluol und Dibenzylphenylmethan, eingesetzt.

Weiterhin sind wachsartige Verbindungen mit Esterstrukturen verwendbar. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Esterwachse, wie sie beispielsweise von der Fa. Hoechst unter der Bezeichnung Hoechst-Wachs E; F; X 22 vertrieben werden.

Der Katalysatorkomponente wie auch der Basiskomponente können Modifikatoren, entsprechend den Bestandteilen (C) bzw. (F), in einem weiten Konzentrationsbereich zugesetzt werden. Die Bestandteile (C) bzw. (F) werden in

- 13 -

Mengen von 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt jeweils von 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkomponente bzw. Basiskomponente, eingesetzt.

- 5 Diese Modifikatoren sind meist feinteilige Füllstoffe wie Alumosilikate, Kieselsäuren, Quarzmehl, Wollastonit, Glimmermehl und Diatomeenerde sowie Farbstoffe und Pigmente, deren Zusatz eine bessere Beurteilung der Mischgüte ermöglicht und die Verwechslungsgefahr vermindert, Thixotropiemittel wie feindisperse Kieselsäuren und andere das Fließverhalten beeinflussende Zusätze,
10 wie polymere Eindicker, weiterhin oberflächenaktive Substanzen zur Einstellung des Anfließverhaltens sowie Geruchsstoffe und Geschmacksstoffe.

- Als Bestandteil (D) der Basiskomponente werden Gemische von N-Alkylaziridinoverbindungen verwendet, wobei die Aziridinoäquivalentmassen von
15 500 bis 25000 g / Äquivalent variiert werden können und die Anzahl der N-Alkylaziridinogruppen zwischen 1 und 4 pro Molekül variiert werden kann.

- Bevorzugt werden Gemische von N-Alkylaziridinopolyethern eingesetzt, die zumindest zu 60 % aus Polyetherverbindungen bestehen, die mindestens zwei
20 Aziridinogruppen tragen. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Gemische von N-Alkylaziridinopolyethern verwendet, die zumindest zu 5 % aus Polyetherverbindungen, die mindestens 3 Aziridinogruppen enthalten, bestehen.

- 25 Als Polyethergrundkörper sind solche mit Tetrahydrofuran- und bzw. oder Ethylenoxid- und bzw. oder Propylenoxid-Einheiten einsetzbar.

- Bevorzugt besteht das Gemisch der N-Alkylaziridinopolyether aus Mischpolyetherderivaten von Ethylenoxid und Tetrahydrofuran, eingebaut in einem
30 molaren Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 5, bevorzugt von 1 : 3 bis 1 : 4.

- 14 -

Der Bestandteil (D) wird in Konzentrationen von 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Basiskomponente, eingesetzt.

- 5 Zur Einstellung des gewünschten Abbindeverlaufs können die erfindungsgemäßen Zubereitungen gemäß Bestandteil (C) bzw. (F) mindestens eine die Aushärtung verzögernde Verbindung enthalten. Prinzipiell verzögern aminische oder alkalische Substanzen die Aushärtung der N-Alkylaziridinoverbindungen und können für diesen Zweck eingesetzt werden.

10

So beschreibt die DE-A1-197 534 61, auf die hier vollinhaltlich Bezug genommen wird, den Einsatz von 0,0005 bis 50 Gew.-% an löslichen und/oder feinteiligen Erdalkali- und/oder Alkalimetallverbindungen.

- 15 So können beispielsweise der Katalysatorkomponente und bzw. oder der Basiskomponente Lösungen von Lithiumverbindungen, wie Lithiumhydroxid oder Lithiumcarbonat, zugesetzt werden. Der Einsatz von Lithiumcarboxylaten ist ebenfalls möglich.

- 20 Die erfindungsgemäßen zweikomponentigen Zubereitungen auf der Basis von N-Alkylaziridinoverbindungen können in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Katalysatorkomponente und der Basiskomponente für das Verkleben von Substraten, für das Abdichten, das Beschichten und das Vergießen eingesetzt werden.

25

Jedoch werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen bevorzugt zur Abformung von Gegenständen eingesetzt, wobei mit den Zubereitungen gemäß der Erfindung aufgrund ihres hervorragenden Anfließverhaltens detailgetreue Abformungen erhalten werden.

30

Mit besonderem Vorteil werden die Zubereitungen gemäß der Erfindung bei der zahnmedizinischen Abformung und der zahntechnischen Dublierung eingesetzt.

- 15 -

Bei der zahnmedizinischen Abformung erweist sich das gute Anfließverhalten an den feuchten Zahn und das feuchte Zahnfleisch sowie die Unempfindlichkeit der Präzision der Abformung gegenüber Speichel und Blut als großer Vorteil.

- 5 Bei der zahntechnischen Dublierung ist das gute Anfließverhalten an hydrophile Gipsoberflächen und die gute Benetzbarkeit der erhaltenen Dublierungen mit Gipsbrei oder angemischten Einbettmasse-Formulierungen vorteilhaft.

10 Dabei kann die Dosierung der beiden Komponenten nach Sicht, beispielsweise über den sog. Stranglängenvergleich, nach Gewicht, über vordosierte Packungseinheiten und nachfolgende Handanmischung, aus Doppelkammerkartuschen mit statischem Mischrohr oder mittels Volumendosieranlagen mit nachgeschaltetem statischen oder dynamischen Mischer erfolgen.

15

Zur Erzielung optimaler Ergebnisse ist eine hohe Mischgüte erforderlich. Dagegen ist die Toleranz des Mischungsverhältnisses im allgemeinen relativ groß und kann beispielsweise bei einem vorgegebenen Verhältnis von Katalysatorkomponente zu Basiskomponente von 1 : 5 den Bereich 0,75 bis 1,25 : 5 umfassen, ohne daß
20 einsetzbeschränkende Eigenschaftsänderungen feststellbar sind.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher beschrieben, ohne daß sie dadurch beschränkt werden soll.

Beispiele**1. Herstellung und Ausprüfung von Abformmassen**

5 Mit Hilfe von Laborknetern wurden die in Tabelle 1 beschriebenen Katalysatorkomponenten im 100-g-Maßstab hergestellt. Die Herstellung der Basiskomponenten, die in Tabelle 2 beschrieben sind, erfolgte im 500-g-Maßstab.

10 In Tabelle 3 sind die Mischungen zusammengestellt, die unter Verwendung der in Tabelle 1 beschriebenen Katalysatorkomponenten und der in Tabelle 2 beschriebenen Basiskomponente im jeweils angegebenen Gewichtsverhältnis untersucht wurden. Die Mischungen wurden durch Anspateln auf den Mischblock innerhalb von 30 Sekunden zubereitet und zur Bestimmung der ebenfalls in Tabelle 3 zusammengestellten Eigenschaften eingesetzt.

15 Die Mundentnahmezeit konnte als Mittelwert von jeweils 3 Abdrucknahmen an 3 verschiedenen Probanden in Form eines vollständigen Oberkiefer-Abdruckes ermittelt werden.

20 Alle Mischungen der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 10 (Tabelle 3) ergaben Abdrücke, die nach der Entnahme aus dem Mund nicht klebrig waren und sich durch eine sehr gute Zeichnungsschärfe auszeichneten.

Die Einzelkomponenten und auch die Mischungen zeigten keinen unangenehmen oder auffälligen Geruch.

2. Herstellung und Ausprüfung von Dubliermassen

Die in Tabelle 4 beschriebenen Katalysatorkomponenten wurden im 100-g-Maßstab durch Mischen der organischen Komponenten und Einarbeiten der Füllstoffe mit Hilfe eines Dissolvers und das Homogenisieren in einem Laborknetter hergestellt.

Die Herstellung der in Tabelle 5 beschriebenen Basiskomponenten erfolgte in analoger Weise im 100-g-Maßstab, wobei vor dem Einarbeiten der Füllstoffe das verwendete organische Thixotropieadditiv (Thixatrol ST) bei 55°C - 60°C eingelöst wurde.

Die beim Mischen der Komponenten im Gewichtsverhältnis 1 : 1 erhaltenen Eigenschaften der Dubliermassen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Die Dubliermassen gemäß den Erfindungsbeispielen 11 bis 16 zeichneten sich durch eine hervorragende Zeichnungsschärfe, ein sehr gutes Anfließen an hydrophile Gipsoberflächen und eine ausgezeichnete Benetzung der erhaltenen Dublierungen mit Gipsbrei bzw. der angemischten Einbettmasse aus.

3. Herstellung und Ausprüfung von Bißregistriermaterialien

Die in Tabelle 7 beschriebenen Katalysatorkomponenten sowie die in Tabelle 8 beschriebenen Basiskomponenten wurden im 100-g- bzw. 500-g-Maßstab in Laborknetern hergestellt.

Tabelle 9 enthält die Charakterisierung der Mischungen, die durch Anspateln auf dem Mischblock innerhalb von 25 Sekunden hergestellt wurden.

Weiterhin enthält Tabelle 9 die Verarbeitungszeit der erhaltenen Mischungen bei 23° C, die Mundentnahmezeit, jeweils gemessen ab Mischungsbeginn und die Shore-A-Härte nach 24 Stunden.

Die Bißregistrierrate gemäß den Erfindungsbeispielen 17 bis 20 zeichneten sich durch eine sehr hohe Präzision aus und waren gut beschneidbar und fräsbearbeitbar.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Katalysatorkomponenten für dentale Abformmassen

Bestandteil	Bezeichnung der Katalysatorkomponenten					
	Gew.-%					
	AM-K1	AM-K2	AM-K3	AM-K4	AM-K5	AM-K6
Borsäure	3,72	3,57	3,81	—	1,10	3,70
Salicylalkohol	16,00	15,70	21,00	—	5,90	—
Mandelsäure	—	—	—	—	—	19,60
Umsetzungsprodukt von Borsäure mit Salicylalkohol im Molverhältnis 1 : 2	—	—	—	15,30	12,70	—
Fällungskieselsäure (Sipernat D17)	20,30	21,50	20,00	21,00	23,70	20,20
Statistisches Mischpoly- etherdiol, hergestellt aus Ethylenoxid und Propylen- oxid mit einer Molmasse von 3200 g / Mol	—	58,53	—	—	25,30	—
Polypropylenoxid-diol mit einer Molmasse von 2000 g / Mol	—	—	54,41	63,00	30,60	55,80
Polypropylenoxid-diol mit einer Molmasse von 4000 g / Mol	59,28	—	—	—	—	—
Lithiumhydroxid			0,08			—
Farbpaste, rot	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70

Tabelle 2

Zusammensetzung der Basiskomponenten für dentale Abformmassen

Bestandteil	Gew.-%		
	AM-B1	AM-B2	AM-B3
Gemisch aus Bisaziridinopolyethern mit einer mittleren Iminoäquivalentmasse von 3100, hergestellt aus einem Polyetherdiol, das aus Ethylenoxid- und Tetrahydrofuran-Einheiten im Molverhältnis 1 : 3,5 besteht, mit einem Gehalt an cyclischen Polyethern von 0,27 %	55,70	58,11	54,97
Diatomeenerde (Celatom MW 25)	10,69	11,50	14,00
Hydriertes Pflanzenöl	13,91	12,51	14,72
Dibenzyltoluol	17,80	9,08	9,41
Statistisches Mischpolyetherdiol, hergestellt aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einer Molmasse von 3200 g / Mol	—	6,90	—
Polypropylenoxiddiol mit einer Molmasse von 2000 g / Mol	—	—	5,00
Farbpaste, grau	1,90	1,90	1,90

Tabelle 3

Erfindungsgemäße Elastomermassen unter Verwendung der Katalysatorkomponenten gemäß Tabelle 1 und von Basiskomponenten gemäß Tabelle 2 und ermittelte Eigenschaften

	Erfindungsbeispiele-Nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Katalysatorkomponente	AM-K1	AM-K1	AM-K2	AM-K2	AM-K2	AM-K3	AM-K4	AM-K5	AM-K5	AM-K6
Basiskomponente	AM-B1	AM-B2	AM-B1	AM-B2	AM-B3	AM-B1	AM-B3	AM-B1	AM-B2	AM-B1
Mischungsverhältnis (nach Gewicht)	1 : 4,7	1 : 5,4	1 : 4,9	1 : 5,1	1 : 4,6	1 : 5,0	1 : 5,1	1 : 5,2	1 : 4,8	1 : 5,0
K : B										
Aushärtungsbeginn bei 23° C (Sekunden)	120	120	130	125	135	150	125	145	140	40
Mundentnahmezeit (Sekunden)	260	245	280	270	290	275	280	250	240	120
Reißdehnung / %	235	255	246	257	242	285	320	380	360	140
Reißfestigkeit / MPa	1,65	1,75	1,89	1,85	1,95	1,84	1,90	2,01	2,10	1,35
Shore A-Härte nach 24 h	48	52	49	51	53	49	50	48	51	50

Tabelle 4

Zusammensetzung und Viskosität der Katalysatorkomponenten für Dubliermassen

Bestandteil	Gew.-%					
	DM-K1	DM-K2	DM-K3	DM-K4	DM-K5	DM-K6
Borsäure	0,65	0,63	0,66	—	0,65	0,72
4-tert.-Butylbrenzcatechin	3,49	3,42	3,55	—	—	—
Brenzcatechin, silanisiert mit Dichlordimethylsilan	—	—	—	—	7,00	—
Umsetzungsprodukt von Borsäure mit Brenzcatechin im Molverhältnis 1 : 1,95	—	—	—	2,40	—	—
1,6-Hexandiol	4,00	4,50	—	—	4,50	—
L-(+)-Weinsäurediethylester	—	6,00	—	—	—	—
cis-1, 4-Butendiol	—	—	5,86	—	—	—
Glykolsäure	—	—	—	—	—	0,8
Glycerin	—	—	—	—	—	1,65
Alkylsulfonsäureester des Phenols (Mesamoll)	11,86	5,45	29,22	13,60	9,85	18,83
Phthalsäurepolyester (Ultramoll PP)	66,00	66,00	47,00	70,00	66,00	66,00
Fällungskieselsäure (Sipernat D10)	—	—	4,90	—	—	—
Fällungskieselsäure (Sipernat 22S)	10,00	10,00	8,80	—	—	6,00
Pyrogene Kieselsäure (HDK H 2000)	4,00	4,00	—	14,00	12,00	6,00
Farbpigment, gelb (Thermoplastgelb 084F)	—	—	0,01	—	—	—
Viskosität der Katalysatorkomponente / mPas	3020	2480	1980	2250	2530	2620

Tabelle 5

Zusammensetzung und Viskositäten der Basiskomponenten für Dubliermassen

Bestandteil	Gew.-%		
	DM-B1	DM-B2	DM-B3
Gemisch aus Bisaziridinopolyethern mit einer mittleren Iminoäquivalentmasse von 3120, hergestellt aus einem Polyetherdiol, das aus Ethylenoxid- und Tetrahydrofuran-Einheiten im Molverhältnis 1 : 3,4 besteht	40,00	39,70	45,00
Diatomeenerde (Celatom MW 25)	16,00	15,30	10,00
Dioctyladipat (Plastomoll DOA)	38,24	42,4998	40,50
Blockmischpolyether (Synperonic PE / L 121)	5,00	—	2,50
Modifiziertes Rizinusölderivat (Thixatrol ST)	0,75	1,00	—
Modifiziertes Schichtsilikat (Bentone SD-3)	—	—	2,00
Farbpaste, weiß (Lithopone)	—	1,50	—
Farbstoff, violett (Makrolex Violett B)	0,01	—	—
Farbstoff, blau (Thermoplast Blau 684)	—	0,0002	—
Viskosität der Basiskomponente / mPas	3460	3020	3950

Tabelle 6

Ausgeprüfte Mischungen und ermittelte Eigenschaften für Dubliermassen

	Erfindungsbeispiele-Nr.					
	11	12	13	14	15	16
Katalysatorkomponente (s. Tabelle 4)	DM-K1	DM-K2	DM-K4	DM-K3	DM-K5	DM-K6
Basiskomponente (s. Tabelle 5)	DM-B1	DM-B1	DM-B1	DM-B2	DM-B1	DM-B3
Mischungsverhältnis nach Gewicht	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Aushärtungsbeginn / Sekunden	195	675	135	315	240	215
Aushärtungsende / Sekunden	520	1800	420	855	780	760
Shore A-Härte nach 24 Stunden	23	19	18	22	16	25
Reißfestigkeit / N	13,5	15,4	9,5	16,7	10	14,1
Reißdehnung / %	131	192	127	201	160	170

Tabelle 7

Zusammensetzung der Katalysatorkomponenten für Bißregistriermassen

Bestandteil	Bezeichnung der Katalysatorkomponenten		
	Gew.-%		
	BM-K1	BM-K2	BM-K3
Umsetzungsprodukt von Borsäure und Salicylalkohol im Molverhältnis 1 : 2,1	—	10,40	12,15
Umsetzungsprodukt von Borsäure und 5-Bromsalicylalkohol im Molverhältnis 1 : 1,95	19,80	4,70	2,75
Salicylalkohol	—	—	3,85
Polypropylenoxid-diol mit einer Molmasse von 2100 g / Mol	53,75	57,85	55,80
Fällungskieselsäure (Sipernat D17)	25,70	26,30	24,70
Farbpaste, weiß	0,75	0,75	0,75

Tabelle 8

Zusammensetzung der Basiskomponenten für Bißregistriermassen

Bestandteil	Bezeichnung der Basiskomponente	
	Gew.-%	
	BM-B1	BM-B2
Gemisch aus Bisaziridinopolyethern mit einer mittleren Iminoäquivalentmasse von 3100, hergestellt aus einem Polyetherdiol, das aus Ethylenoxid-Einheiten und Tetrahydrofuran-Einheiten im Molverhältnis 1 : 3,6 besteht und einen Gehalt an cyclischen Ethern von 0,31 besitzt.	58,10	25,00
Gemisch aus Bisaziridinopolyethern mit einer mittleren Iminoäquivalentmasse von 1600, hergestellt aus einem Polyetherdiol, das aus Ethylenoxid-Einheiten und Tetrahydrofuran-Einheiten im Molverhältnis 1 : 3,4 besteht und einen Gehalt an cyclischen Ethern von 0,38 besitzt.	—	29,75
Diatomeenerde (Celatom MW 25)	34,00	39,27
Hydriertes Pflanzenöl	5,00	4,20
Dibenzyltoluol	2,90	1,68

Tabelle 9

Erfindungsgemäße Bißregistriermassen unter Verwendung der Katalysatorkomponenten gemäß Tabelle 7 und der Basiskomponenten gemäß Tabelle 8 und ermittelte Eigenschaften

5

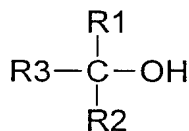
	Erfindungsbeispiele-Nr.			
	17	18	19	20
Katalysatorkomponente (s. Tabelle 7)	BM-K1	BM-K2	BM-K2	BM-K3
Basiskomponente (s. Tabelle 8)	BM-B1	BM-B1	BM-B2	BM-B2
Mischungsverhältnis (nach Gewicht) K : B	1 : 5,0	1 : 5,3	1 : 4,8	1 : 5,0
Verarbeitungszeit / Sekunden	50	45	70	80
Mundentnahmezeit / Sekunden	140	120	160	150
Shore A-Härte (nach 24 h)	71	73	81	83

Patentansprüche:

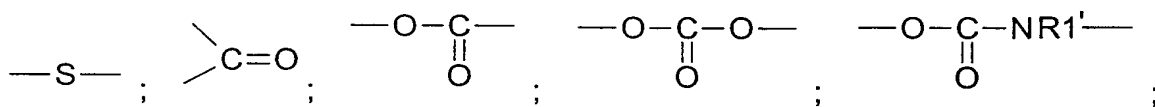
1. Elastomermasse auf der Grundlage von N-Alkylaziridinoverbindungen mit einer Basiskomponente, welche die Aziridinoverbindungen enthält, und mit einer
 5 Katalysatorkomponente, welche mindestens eine sauer wirkende Verbindung enthält, wobei beide Komponenten vor der Verwendung gemischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß als eine sauer wirkende Verbindung der Katalysatorkomponente ein oder mehrere Borsäurekomplexe eingesetzt werden, die durch Umsetzung von Borsäure und/oder einem Borsäurederivat
 10 mit mindestens einer OH-funktionellen Verbindung erhältlich sind, wobei die OH-Funktionen vollständig oder teilweise geschützt vorliegen können, und wobei diese Umsetzung entweder als vorgelagerte Reaktion zwischen Borsäure und/oder einem Borsäurederivat und mindestens einer solchen OH-funktionellen Verbindung oder während oder nach der Herstellung der
 15 Katalysatorkomponente oder durch Mischung der Katalysatorkomponente mit der Basiskomponente, die dann mindestens eine solche OH-funktionelle Verbindung enthält, erfolgt.

2. Elastomermasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
 20 mindestens eine OH-funktionelle Verbindung mindestens eine und bis zu 10

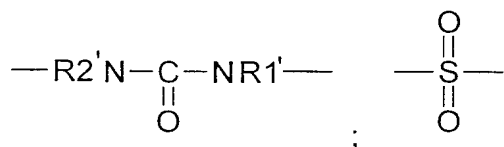
OH-Gruppen der allgemeinen Strukturformel
$$\text{R1}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$$
 und bzw. oder



enthalten, wobei R1, R2 und R3 die gleichen oder verschiedene Reste repräsentieren, die Wasserstoff, aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Substituenten mit 1 bis 30 C-Atomen darstellen, in denen jeweils ein oder mehrere C-Atome durch $-\text{O}-$;

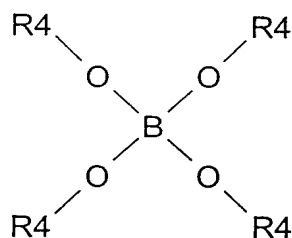


- 28 -



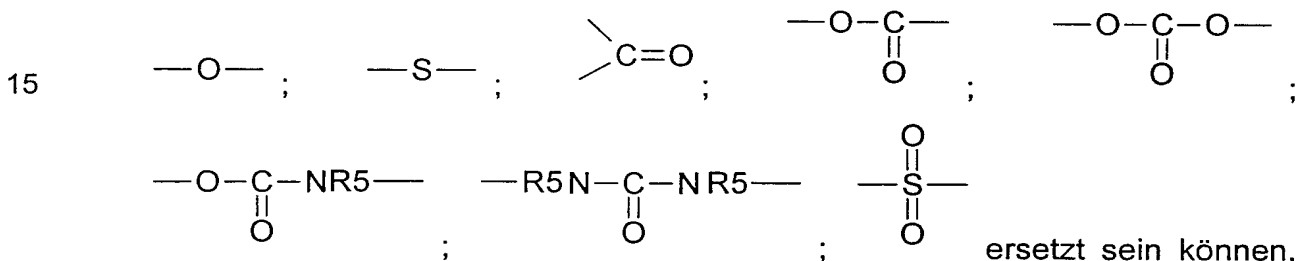
ersetzt sein können, wobei R1' und R2' gleich oder verschieden und aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische zweiwertige Reste mit 1 bis 30 C-Atomen sind.

- 5 3. Elastomermasse gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der Aziridinverbindungen durch Borsäurekomplexe erfolgt, die folgender allgemeinen Strukturformel



entsprechen,

- 10 wobei die Substituenten R4 unterschiedlich oder gleich sein können oder miteinander verbrückt sein können und R4 bedeuten kann: Wasserstoff, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen und ein oder mehrere C-Atome durch



wobei R5 Wasserstoff oder C1- bis C12-Alkyl bedeutet und R4 sowie R5 ein oder mehrere Halogene, -CN, -OH, -SH, -COOH, -COO(C₁₋₁₈-Alkyl), -NO₂, SO₃H, Alkylthio-, Keto- sowie Aldehydgruppen als

20 Substituenten tragen können.

4. Elastomermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorkomponente 0,1 bis 100 Gew.-% von Borsäurekomplexen mit OH-funktionellen Verbindungen ggf. in einem Überschuß dieser OH-funktionellen Verbindungen enthält.
- 5
5. Elastomermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Molanzahl Bor in der Katalysatorkomponente zur Zahl der Aziridinoäquivalente in der gemischten Zubereitung 1 : 1 bis 1 : 20, bevorzugt 1 : 1,2 bis 1 : 10 und besonders
- 10 bevorzugt 1 : 1,5 bis 1 : 6 beträgt.
6. Elastomermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Borsäurekomplexe durch Umsetzung von Borsäure oder Borsäurederivaten mit Verbindungen hergestellt werden, die mindestens zwei
- 15 OH-Gruppen enthalten, oder daß die Borsäurekomplexe durch Umsetzung von Borsäureestern mit Verbindungen hergestellt werden, die mindestens zwei OH-Gruppen enthalten.
7. Elastomermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Borsäure oder des Borsäurederivats mit den OH-funktionellen Verbindungen vor der Formulierung der Katalysatorkomponente durchgeführt und der esterartige Borsäurekomplex als Bestandteil der
- 20 Katalysatorkomponente eingesetzt wird, oder daß die Umsetzung der Borsäure oder des Borsäurederivats mit den OH-funktionellen Verbindungen während der Formulierung der Katalysatorkomponente erfolgt, oder daß die Umsetzung der Borsäure oder des Borsäurederivats mit den OH-funktionellen Verbindungen während und nach der Vermischung der Katalysatorkomponente mit der Basiskomponente erfolgt.
- 25
8. Elastomermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung des härtungsauslösenden Borsäurekomplexes während und/oder nach der Vermischung der Katalysatorkomponente mit der Basiskomponente aus einem Borsäurederivat der Katalysatorkomponente und
- 30

mindestens einer OH-funktionellen Verbindung mit mindestens 2 OH-Gruppen der Basiskomponente erfolgt.

5 9. Elastomermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung der härtungsauslösenden Borsäurekomplexe während und/oder nach der Vermischung der Katalysatorkomponente mit der Basiskomponente zumindestens teilweise aus einem Borsäurederivat, bevorzugt einem Borsäureester, der Katalysatorkomponente und mindestens einer OH-funktionellen Verbindung der Basiskomponente erfolgt.

10

10. Elastomermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein molares Verhältnis zwischen Borsäure und den OH-funktionellen Verbindungen von 1 : 0,1 bis 1 : 10, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 4 und besonders bevorzugt von 1 : 1,5 bis 1 : 3 eingestellt wird.

15

11. Elastomermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexierungsmittel für die Borsäure OH-funktionelle organische Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens eine 1,2-Dihydroxy- und bzw. oder mindestens eine 1,3-Dihydroxygruppe enthalten.

20

12. Elastomermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß OH-funktionelle Komplexbildner eingesetzt werden, die mindestens eine phenolische OH-Gruppe besitzen.

25 13. Elastomermasse gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner Brenzcatechin oder 2,3-Dihydroxynaphthalin eingesetzt wird, wobei der/die Phenylrest(e) ggf. weitere Substituenten wie Alkyl, Halogenid, Alkylester, Alkylether, Carboxyl und/oder Hydroxyl aufweisen kann/können, oder daß als Komplexbildner Salicylalkohol eingesetzt wird, wobei der
30 Phenylrest ggf. weitere Substituenten wie Alkyl, Halogenid, Alkylester, Alkylether, Carboxyl und Hydroxyl aufweisen kann.

- 31 -

14. Elastomermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner α -Hydroxycarbonsäuren und bevorzugt Glycolsäure, Mandelsäure und Benzilsäure eingesetzt werden.
- 5 15. Elastomermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner Verbindungen mit geschützten und bevorzugt silylierten OH-Gruppen eingesetzt werden.
- 10 16. Elastomermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Komplexbildner eingesetzt werden.
- 15 17. Elastomermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Kombinationen von Borsäurekomplexen mit unterschiedlicher Struktur und Zusammensetzung eingesetzt werden.
18. Elastomermasse gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner 4-tert.-Butylbrenzcatechin in Kombination mit einer aliphatischen OH-funktionellen Verbindung eingesetzt wird.
- 20 19. Elastomermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Borsäurekomplexe zusammen mit anderen Startern und bevorzugt mit Sulfoniumstartern verwendet werden.
- 25 20. Verwendung von Elastomermassen nach einem der Ansprüche 1 bis 19 für die dentale Abformung, als Bißregistriermassen oder als Dubliermassen.
21. Kit, das die Basiskomponente und die Katalysatorkomponente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 getrennt voneinander enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K6/10 C08G73/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 53 456 A (ESPE DENTAL AG) 10 June 1999 (1999-06-10) page 5, line 10 - line 14; claims; tables ---	1-11, 19-21
A	EP 0 279 238 A (ESPE STIFTUNG) 24 August 1988 (1988-08-24) cited in the application claims ---	1-21
A	EP 0 421 371 A (THERA PATENT GMBH) 10 April 1991 (1991-04-10) cited in the application claims -----	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 2000

Date of mailing of the international search report

27/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No

PCT/EP 00/08568

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19753456 A	10-06-1999	NONE	
EP 0279238 A	24-08-1988	DE 3702233 A AT 70969 T DE 3867248 A JP 63201107 A US 4867790 A	04-08-1988 15-01-1992 13-02-1992 19-08-1988 19-09-1989
EP 0421371 A	10-04-1991	DE 3932989 A AT 109962 T AU 643459 B AU 6374390 A CA 2026734 A DE 59006828 D ES 2057306 T JP 2967236 B JP 3120205 A US 5130348 A	11-04-1991 15-09-1994 18-11-1993 11-04-1991 04-04-1991 22-09-1994 16-10-1994 25-10-1999 22-05-1991 14-07-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 00/08568

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K6/10 C08G73/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 53 456 A (ESPE DENTAL AG) 10. Juni 1999 (1999-06-10) Seite 5, Zeile 10 - Zeile 14; Ansprüche; Tabellen	1-11, 19-21
A	EP 0 279 238 A (ESPE STIFTUNG) 24. August 1988 (1988-08-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-21
A	EP 0 421 371 A (THERA PATENT GMBH) 10. April 1991 (1991-04-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-21



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08568

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19753456 A	10-06-1999	KEINE	
EP 0279238 A	24-08-1988	DE 3702233 A	04-08-1988
		AT 70969 T	15-01-1992
		DE 3867248 A	13-02-1992
		JP 63201107 A	19-08-1988
		US 4867790 A	19-09-1989
EP 0421371 A	10-04-1991	DE 3932989 A	11-04-1991
		AT 109962 T	15-09-1994
		AU 643459 B	18-11-1993
		AU 6374390 A	11-04-1991
		CA 2026734 A	04-04-1991
		DE 59006828 D	22-09-1994
		ES 2057306 T	16-10-1994
		JP 2967236 B	25-10-1999
		JP 3120205 A	22-05-1991
		US 5130348 A	14-07-1992